

BEST AVAILABLE COPY

PCT.JP2004/019113

27.12.2004

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日 2003年12月26日
Date of Application:

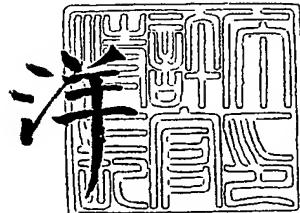
出願番号 特願2003-434504
Application Number:
[ST. 10/C] : [JP 2003-434504]

出願人 信越化学工業株式会社
Applicant(s):

2004年 9月16日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小川



出証番号 出証特2004-3083821

【書類名】 特許願
【整理番号】 P011419-0
【あて先】 特許庁長官殿
【国際特許分類】 C08F 14/06
 C08F 2/18
 C08F 4/38

【発明者】
【住所又は居所】 茨城県鹿島郡神栖町大字東和田1番地 信越化学工業株式会社
【氏名】 塩ビ・高分子材料研究所内
【発明者】
【住所又は居所】 茨城県鹿島郡神栖町大字東和田1番地 信越化学工業株式会社
【氏名】 大浦 誠
【特許出願人】
【識別番号】 000002060
【住所又は居所】 東京都千代田区大手町二丁目 6 番 1 号
【氏名又は名称】 信越化学工業株式会社

【代理人】
【識別番号】 100084308
【住所又は居所】 東京都千代田区神田小川町 3-6 日本分譲住宅会館ビル 岩見
 谷国際特許事務所

【弁理士】
【氏名又は名称】 岩見谷 周志
【電話番号】 03-3219-6741

【手数料の表示】
【予納台帳番号】 043579
【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】
【物件名】 特許請求の範囲 1
【物件名】 明細書 1
【物件名】 図面 1
【物件名】 要約書 1
【包括委任状番号】 9102447

【書類名】特許請求の範囲**【請求項 1】**

塩化ビニル単量体または塩化ビニル単量体およびこれと共に重合可能な単量体の混合物を還流コンデンサを備えた重合器中で懸濁重合することを含む塩化ビニル系重合体を製造する方法であつて、

(A) 前記還流コンデンサによる除熱の開始から重合終了までの時間内の一定の時間、ベンゼン中0.1mol/L濃度における10時間半減期温度が40℃以下の高活性油溶性重合開始剤を反応混合物に添加すること、

(B) 少なくとも、前記高活性油溶性重合開始剤の添加開始から添加の終了までの間、該重合開始剤の仕込み配管を介して、水を連続的または間欠的に前記反応混合物に添加すること、および

(C) 水の添加終了後に前記仕込み配管にスチームを通すことを含む塩化ビニル系重合体の製造方法。

【請求項 2】

前記高活性油溶性重合開始剤の添加量が全単量体100質量部当たり0.0001～0.2質量部である請求項1に記載の製造方法。

【請求項 3】

前記高活性油溶性重合開始剤の添加速度が1分間当たり該開始剤の全添加量の0.3～5質量%である請求項1または2に記載の製造方法。

【請求項 4】

水の流量が前記仕込み配管の断面において $200\text{g}/\text{min} \cdot \text{cm}^2$ 以上である請求項1～3のいずれか1項に記載の製造方法。

【請求項 5】

前記高活性油溶性重合開始剤の添加を還流コンデンサによる除熱開始と同時または除熱開始から10分以内に開始し、重合転化率が75%になる以前に終了する請求項1～4のいずれか1項に記載の製造方法。

【書類名】明細書

【発明の名称】塩化ビニル系重合体の製造方法

【技術分野】

【0001】

本発明は、塩化ビニル系重合体の製造方法に関し、特に懸濁重合によりフィッシュアイが少なく、品質良好な重合体を高生産性で安定して得る事が可能な塩化ビニル系重合体の製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

一般に、塩化ビニル単量体または塩化ビニル単量体およびこれと共に重合可能な単量体の混合物の懸濁重合は例えば次のように行われる。還流コンデンサ、ジャケット、冷却能力を有するバッフル、コイル等を備えた重合器中に水性媒体、分散剤（懸濁剤）および重合開始剤を仕込み、更に必要に応じてその他の各種添加剤を仕込む。その後、ジャケットに熱水を通して重合器内を所定の重合反応温度になるまで昇温し、重合を開始させる。その後、ジャケット、バッフル、コイルおよび還流コンデンサに冷却水を通して重合反応熱を除去することにより重合器内を所定の反応温度に保持しながら重合反応を進める。

【0003】

近年、生産性を向上させるために重合時間の短縮化が図られている。重合時間の短縮化の方法の一つとして仕込む重合開始剤の量を増して重合反応速度を増大させる方法がある。しかし、重合器の除熱能力が限られていてその能力の許す範囲でしか重合開始剤を增量できない。そのため、この方法による重合時間短縮には限界がある。

【0004】

重合時間をより短縮することができる方法として、高活性の重合開始剤と低活性の重合開始剤を併用することにより、重合初期と重合末期の反応速度を制御して重合時間を短縮する方法が提案されている（特許文献1）。この方法によれば、重合初期および重合末期においては重合器の除熱能力を有効に利用可能であるが、重合の中期においては除熱能力が過剰状態になり効率よく活用されない。この傾向は除熱手段の一つとして還流コンデンサを使用している場合に特に顕著に見られる。

【0005】

重合時間をさらに短縮できる方法として、還流コンデンサによる除熱開始後、一定の重合転化率に達するまでの間に高活性の油溶性重合開始剤を添加する方法が提案されている（特許文献2）。この方法によれば、重合器の除熱能力を効率よく利用する事が可能であり、高生産性で塩化ビニル系重合体を製造する事が可能である。しかしながらこの方法では、重合中に添加される高活性の油溶性重合開始剤が、重合器内の反応混合物中に均一に分散されるまでに時間を要し、該重合開始剤の濃度の不均一な分布が生じてしまい、得られる重合体のフィッシュアイが増大するという問題があった。また、重合中に長時間にわたり、高活性の油溶性重合開始剤を未反応単量体が存在している重合器中に仕込むので、該高活性油溶性重合開始剤の仕込み配管の内部に、およびその出口付近に重合体スケールが付着してしまう。その結果、配管が閉塞することがあるという問題が生じていた。また、付着したスケールが剥がれて重合体中に混入するため、得られる製品のフィッシュアイが増大してしまうという問題が生じていた。

【0006】

【特許文献1】特開平6-166704号公報

【特許文献2】特開平7-82304号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

従って本発明の課題は、還流コンデンサを備えた重合器中で塩化ビニル単量体または塩化ビニル単量体およびこれと共に重合可能な単量体の混合物を懸濁重合させて塩化ビニル系重合体を製造する方法を改良し、除熱能力を効率的に活用して重合時間を短縮することが

でき、しかも、得られる重合体はフィッシュアイが極めて少なくて品質良好である塩化ビニル系重合体の製造方法を提供する事にある。

【課題を解決するための手段】

【0008】

本発明は、上記課題を解決する手段として、塩化ビニル単量体または塩化ビニル単量体およびこれと共に重合可能な単量体の混合物を還流コンデンサを備えた重合器中で懸濁重合することを含む塩化ビニル系重合体を製造する方法であって、

(A) 前記還流コンデンサによる除熱の開始から重合終了までの時間内の一定の時間、ベンゼン中0.1mol/L濃度における10時間半減期温度が40℃以下の高活性油溶性重合開始剤を反応混合物に添加すること、

(B) 少なくとも、前記高活性油溶性重合開始剤の添加開始から添加の終了までの間、該重合開始剤の仕込み配管を介して、水を連続的または間欠的に前記反応混合物に添加すること、および

(C) 水の添加終了後に前記仕込み配管にスチームを通すことを含む塩化ビニル系重合体の製造方法を提供する。

【発明の効果】

【0009】

本発明の方法によれば、重合器の除熱能力を重合時間中効率よく活用することが可能となり、重合時間を短縮することができる。製品である重合体中に残存する重合開始剤の含有量を低減でき、重合開始剤仕込み配管での重合体スケールの生成を防止でき、フィッシュアイおよび初期着色性（重合体を成形した際に着色が発現する性質）が著しく低い製品が得られる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0010】

以下、本発明を実施の形態により詳細に説明する。

【0011】

(A) 高活性油溶性重合開始剤の添加

塩化ビニル単量体またはそれを含む単量体混合物の懸濁重合では、通常、重合器中に水性媒体、分散剤（懸濁剤）、重合開始剤、および必要に応じてその他の各種添加剤を仕込んだ後、ジャケットに熱水を通して重合器内を所定の重合反応温度になるまで昇温し、重合を開始させる。その後、還流コンデンサ等の冷却手段を用いて重合反応熱を除去することにより重合器内の反応混合物を所定の反応温度に保持しながら重合反応を進める。なお、本発明の方法では、通常、重合反応は35～75℃、好ましくは45～70℃で行われる。

【0012】

本発明の第一の特徴は、還流コンデンサによる除熱の開始から重合終了までの時間内の一定の時間、ベンゼン中0.1mol/L濃度における10時間半減期温度が40℃以下の高活性油溶性重合開始剤（以下、高活性開始剤という）を反応混合物に添加することである。

【0013】

ここで、重合開始剤の半減期とは、重合開始剤の濃度が初期値の1/2になるのに要する時間を意味する。ある温度における重合開始剤の分解反応が一次反応であるとみなすことができるので、ある温度において、下式：

$$\log(a/x) = (k/2.303)t$$

（式中、x：該開始剤の時間tにおける濃度（モル/リットル）、a：該開始剤の初期濃度（同）、k：温度により定まる分解速度定数、t：時間）

で表される関係がある。tに対してaをプロットすることにより、当該温度におけるkを求め。得られたkの値を下式：

$$t_{1/2} \text{ (半減期)} = (1n2) / k$$

に代入することでその温度での半減期を求めることができる。本発明で用いられる「ベンゼン中0.1mol/L濃度における10時間半減期温度」とは、重合開始剤をかかる濃度でベンゼ

ン中に溶解し、得られた溶液を容器に密封した状態である温度に放置した際に、半減期が10時間となる温度を意味する。

【0014】

ベンゼン中0.1mol/L濃度における10時間半減期温度が40°C以下の高活性開始剤としては、例えば、アセチルシクロヘキシルスルホニルパーオキシド（ベンゼン中0.1mol/L濃度における10時間半減期温度：26.5°C）、イソブチリルパーオキシド（同32.5°C）、 α -クミルパーオキシネオデカノエート（同36.6°C）、ジイソプロピルベンゼン（同36.4°C）、ジアリルパーオキシカーボネート（同38.3°C）、3-ヒドロキシ-1,1-ジメチルブチルパーオキシネオデカノエート（同37°C）等が挙げられ、これらは1種単独でも2種以上を組み合わせても使用する事ができる。これらの高活性開始剤の中では嬉しいものは、イソブチリルパーオキシド、 α -クミルパーオキシネオデカノエート、3-ヒドロキシ-1,1-ジメチルブチルパーオキシネオデカノエートであり、特に嬉しいはイソブチリルパーオキシドである。

【0015】

本発明によると、高活性開始剤が、還流コンデンサによる除熱開始から重合終了までの時間内の一定時間（以下、「高活性開始剤添加時間」ともいう）にわたって反応混合物に添加される。通常、還流コンデンサの除熱は、重合器内の温度やジャケット温度に急激な変化や重合器内混合物の発泡に影響を与えない様にするため、コンデンサ除熱開始から所定の除熱量に達すまで徐々に除熱量を上げていくのが一般的である。高活性開始剤の添加開始は還流コンデンサによる除熱開始以降である。即ち、還流コンデンサによる除熱開始と同時によいし、除熱開始直後でもよいし、除熱開始後一定時間をおいてからでもよい。除熱開始直後とは、除熱開始から10分以内を意味する。嬉しいは、高活性開始剤の添加を除熱開始と同時にまたは除熱開始直後に開始する。また、高活性開始剤の添加は、重合終了まで継続してもよいが、重合転化率が75%に到達する以前に終了することが嬉しい、より嬉しいは、重合転化率が60%に到達するまでに高活性開始剤の添加を終了する。重合転化率が75%を超えた時には添加され続けても、添加量に比して重合時間の短縮の効果が小さく経済的でない。

【0016】

本発明における重合終了時とは、重合反応を停止させるのに十分な量の重合禁止剤（重合禁止能力を有する物質）を重合器内混合物中に添加し、重合反応を停止させたときである。なお、通常、この後、未反応单量体の回収を開始する。

【0017】

前記重合禁止剤としては、塩化ビニル系重合体の製造に一般に用いられるものを使用することができる。例えば、2-t-ブチルフェノール、2-t-アミノフェノール、2,4-ジメチル-6-tert-ブチルフェノール、2,6-ジイソプロピル-p-クレゾール、n-オクタデシル-3-（3,5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシフェニル）プロピオネート、3,5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシトルエン、トリエチレングリコール-ビス-[3-（3-t-ブチル-5-メチル-4-ヒドロキシフェニル）プロピオネート]、t-ブチルヒドロキシアニソール、t-ブチルハイドロキノン、4,4'-ブチリデンビス（3-メチル-6-t-ブチルフェノール）、2,2'-メチレン-ビス（4-メチル-6-t-ブチルフェノール）、2,2'-メチレン-ビス（4-エチル-6-t-ブチルフェノール）、2,6-ジ-t-ブチル-4-メチルフェノール、2,6-ジ-t-ブチル-4-エチルフェノール、2,6-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシメチルフェノール、4,4'-メチレンビス（2,6-ジ-t-ブチルフェノール）、4,4'-チオビス（6-t-ブチル-m-クレゾール）、テトラキス[メチレン-3-（3,5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシフェニル）プロピオネート]メタン等のフェノール系化合物；サイクリックソオベンタンテトライルビス（オクタデシルホスファイト）等のリン化合物；ジラウリルチオジプロピオネート、ジミリスチルチオジプロピオネート、ジステアリルチオジプロピオネート、アルカリ金属硫酸塩、アルカリ金属亜硫酸水素塩、アルカリ金属チオ硫酸塩等の硫黄化合物；N,N-ジエチルヒドロキシルアミン、亜硝酸ソーダ等の窒素系化合物等が挙げられる。これらは一種単独でも二種以上を組み合わせても用いることができる。これらのうちで、重合器へのスケール付着が少ない点、得られる重合体の抗初期着色。

性が良好である点などから、n-オクタデシル-3-(3,5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート、3,5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシトルエン、トリエチレングリコール-ビス-[3-(3-t-ブチル-5-メチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、2,2'-メチレンビス(4-エチル-6-t-ブチルフェノール)、4,4'-ブチリデンビス(3-メチル-6-t-ブチルフェノール)、t-ブチルヒドロキシアニソール、t-ブチルハイドロキノン、N,N'-ジエチルヒドロキシルアミンが好ましい。

【0018】

前記重合禁止剤の添加量は、通常、全単量体100質量部当たり0.001~0.3質量部、好ましくは0.003~0.1質量部、更に好ましくは0.005~0.05質量部の範囲である。

【0019】

この特徴(A)により重合器の除熱能力を重合時間中効率よく活用することが可能となり、重合時間を短縮することができる。還流コンデンサによる除熱開始前に前記高活性開始剤の添加を開始すると、重合反応熱が過度に増大して重合器の除熱能力の限界を超えることとなり重合器内の温度を所定の温度に維持する事が困難となったり、得られる重合体のフィッシュアイが増大したりするという不都合が生じる。

【0020】

高活性開始剤の仕込み量は、重合初期から重合器に仕込む他の重合開始剤の使用量や、使用する重合器の総除熱能力に応じて適宜決定することができるが、通常、全単量体(塩化ビニル単量体、共重合させる他の単量体がある場合にはその単量体を含み、重合に付される全単量体)100質量部当たり0.0001~0.2質量部であり、好ましくは0.001~0.1質量部である。かかる範囲の使用量が、得られる重合体の初期着色性がより良好である点、および重合時間短縮効果の点で望ましい。

【0021】

高活性開始剤の仕込み速度は、重合初期から使用する重合開始剤の使用量や使用する重合器の総除熱能力に応じて適宜決定することができるが、通常、1分間当たり前記仕込み量の0.3~5質量%であり、好ましくは0.5~3質量%である。高活性開始剤の仕込み速度が大きすぎると重合反応による発熱量が急激に増大し、重合器の除熱能力が不足して重合器内の温度を一定に制御することが困難になる等の不都合を生じることがある。また、前記仕込み速度が小さすぎると、還流コンデンサ除熱開始直後の該コンデンサ除熱能力の未活用部分が多くなり、除熱効率が悪く重合時間短縮の効果が小さくなってしまう。また、重合器の除熱能力に応じて該高活性開始剤の添加速度を調整してもよい。高活性開始剤の仕込みは高活性開始剤添加期間にわたって実質的に継続的で上記の仕込み速度で行われれば、添加の具体的な態様は連続的でも間欠的でもよい。また、添加される高活性開始剤の状態は、有機溶剤で希釈した状態でも、水性媒体中に分散させたエマルジョンまたは懸濁液の状態でもよいが、水性媒体中に分散させた状態で用いる事が好ましい。特に水性エマルジョン状態が好ましい。

【0022】

高活性開始剤の水性エマルジョンは開始剤と水とを機械的に乳化することにより調製することができる。通常、エマルジョンの安定性向上のために乳化剤が用いられる。また、低温での凍結防止のために分子量100以下の水溶性アルコールを含有させることが好ましい。より具体的には、例えば、乳化剤および分子量100以下の水溶性アルコールを水に溶解しないし分散させた混合液を、攪拌しながら高活性開始剤に添加または前記水溶液に開始剤を添加するという方法によって調製する。この際、乳化剤は高活性開始剤に溶解させて使用することもできる。

【0023】

高活性開始剤の水性エマルジョンを調製する際に、希釈剤で希釈した高活性開始剤も使用できる。希釈剤としては、例えはベンゼン、トルエン、脂肪族炭化水素等の有機溶剤やジメチルフタレートやジオクチルフタレートなどの可塑剤がある。この場合希釈剤の含有量は、通常水性エマルジョン中の40質量%以内である。

【0024】

上記水性エマルジョンにおいて前記高活性開始剤の含有量は通常5~80質量%であり、実用的に好ましいのは10~65質量%である。

【0025】

凍結防止のために添加される水溶性アルコールとしては分子量が100以下のアルコールが好ましく用いられる。例えば、メチルアルコール、エチルアルコール、n-プロピルアルコール、イソプロピルアルコール、エチレングリコール、グリセリン等がある。該水溶性アルコールの水性エマルジョン中の濃度は、通常は2質量%から30質量%を含有させるが、水性エマルジョンの凝固温度を-25℃以下とし、しかも低温度で低粘度にできるので10質量%を越える量が好ましい。

【0026】

水性エマルジョンの調製に用いられる乳化剤は、得られる重合体の物性に影響ない限り、陰イオン性界面活性剤、陽イオン性界面活性剤、非イオン性界面活性剤、分散剤から選ばれる1種以上の乳化剤が使われる。しかしこれらの中で、非イオン性界面活性剤と後述の分散剤とを組み合わせて使用すると、高活性開始剤の水性エマルジョンの安定性が優れかつ生成重合体の物性が良いので最も好ましい。

【0027】

前記の非イオン性界面活性剤としては、例えば炭素原子数が10~22の脂肪酸の多価アルコールエステルが好ましく、その例として、モノー、ジー、トリーの各ソルピタン脂肪酸エステルやモノー、ジー、トリー、テトラ、ポリの各サッカロース脂肪酸エステル、モノー、ジー、トリーの各グリセリン脂肪酸エステル、モノー、ジーの各プロピレングリコール脂肪酸エステル、モノー、ジー、トリー、テトラ、ポリの各ソルピトール脂肪酸エステル、モノー、ジー、トリー、テトラの各ペンタエリスリトール脂肪酸エステルである。ここで脂肪酸は、例えばオレイン酸、ラウリン酸、パルミチン酸やステアリン酸などの脂肪酸を意味する。これらの中から選ばれる1種または2種以上の多価アルコールの脂肪酸エステルが使用されるが、界面活性剤混合物のHLB値が1~10になるように配合すると、水性エマルジョン中において安定な微細粒子の乳化物を生成する。非イオン界面活性剤の含有量は高活性開始剤の水性エマルジョン中に、通常0.01~10質量%である。好ましくは0.1~5質量%である。非イオン界面活性剤の具体的な市販品の例としては、日本油脂(株)製のモノグリMB、ノニオンOP-80R、ノニオンOP-85R、理研ピタミン(株)製のリケマールP0-100、リケマール0-71-Dなどが挙げられる。

【0028】

また、前記分散剤としては、例えば、ゲーガム、ローカストピーンガム、トロロアオイ、トラガントゴム、アラピアゴム、ピスコース、メチルセルロース、エチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、カルポキシメチルセルロース、可溶性デンプン、カルポキシメチルデンプン、ジアルデヒドデンプン、ポリビニルアルコール、ポリアクリル酸ナトリウム、部分ないし完全けん化ポリ酢酸ビニルである。これらの中から選ばれる1種または2種以上を使用できる。

【0029】

高活性開始剤の水性エマルジョンの調製は、従来から知られている装置を用いることができる。例えばかい型、プロペラ型、ターピン型の機械回転式の攪拌機、コロイドミル、ホモジナイザー、高速せん断装置、ラインミキサー、超音波ホモジナイザーなどが使用できる。

【0030】**(B) 水の添加**

本発明の第二の特徴は、少なくとも、前記高活性開始剤添加期間（即ち、添加開始から添加終了までの間）にわたって、重合開始剤の仕込み配管を介して、水を連続的または間欠的に反応混合物に添加することである。

【0031】

使用する水としては、例えば、脱イオン水、水道水、工業用水、軟水などが挙げられる

が、好ましくは脱イオン水である。

【0032】

水を添加する期間は、前記高活性開始剤を仕込んでいる期間を含んでいればよい。即ち、水は高活性開始剤の添加開始以前から添加を開始してもよく、高活性開始剤の添加終了後も添加を継続してもよい。重合開始から重合終了まで連続して添加してもよい。前記高活性開始剤仕込み配管の内部および出口付近へのスケール付着を防止するという観点から、還流コンデンサによる除熱を開始する前に水の添加を開始し、前記高活性開始剤の仕込み終了後10分間以上添加を継続し、その後に添加を終了することが好ましい。

【0033】

水の添加速度には特に限定はないが、フィッシュアイ低減効果およびスケール付着防止の観点から、水の流量が前記高活性開始剤仕込み配管の断面において $200\text{g}/\text{min}\cdot\text{cm}^2$ 以上であることが好ましく、さらに好ましくは $400\text{g}/\text{min}\cdot\text{cm}^2$ 以上である。該流量が少なすぎると、前記高活性開始剤仕込み配管の内部および出口付近にスケールが付着しやすくなる。その結果、バッチ数を重ねることによって配管が閉塞するという問題や、付着したスケールが剥がれて重合体中に混入するため、得られる重合体のフィッシュアイが増大してしまうという問題が生じやすい。また、前記流量の上限には特に限定はないが、実用上は通常 $3000\text{g}/\text{min}\cdot\text{cm}^2$ 以下でよく、好ましくは $1000\text{g}/\text{min}\cdot\text{cm}^2$ 以下である。

【0034】

水の添加量は特に限定はないが、重合器内の反応混合物の充填率、すなわち、重合器の容積に対する液状反応混合物の体積の割合が大きくなりすぎないように、重合反応の進行に伴う体積収縮分以下とする事が好ましい。当該充填率は、 $60\sim90\%$ の範囲に保つことが好ましく、より好ましくは $70\sim90\%$ の範囲に保たれる。

【0035】

水の温度には特に限定はないが、好ましくは $5\sim50^\circ\text{C}$ 、より好ましくは $10\sim40^\circ\text{C}$ である。

【0036】

(C) 高活性開始剤仕込み配管のスチームによる洗浄

本発明の第三の特徴は、水の添加終了後に前記高活性開始剤仕込み配管にスチームを通して、該配管の重合器側出口に近く、ガス状単量体と接触する可能性のある部分に残留するまたはそのおそれのある高活性開始剤を分解および洗浄することである。

【0037】

該スチームによるこのような洗浄は、水の添加終了直後に実施することが好ましい。前記スチームによる洗浄の時間には特に限定はないが、通常、 $10\sim180\text{s}$ 、好ましくは $20\text{s}\sim120\text{s}$ の範囲である。洗浄時間が短いと、スケール付着防止効果が不十分である。一方、洗浄時間が長すぎると、前記高活性開始剤仕込み配管が過熱しすぎて、該配管のガス状単量体と接触しない部分に存在する開始剤まで劣化すると共に安全性が低下してしまう。

【0038】

使用するスチームの流量には特に限定はないが、前記高活性開始剤仕込み配管の洗浄を十分に行うためには、当該仕込み配管の断面において $1000\text{g}/\text{min}\cdot\text{cm}^2$ 以上であることが好ましい。また、この流量の上限は特に限定されないが、実用上、通常は $7000\text{g}/\text{min}\cdot\text{cm}^2$ 以下でよい。

【0039】

前記スチームは、前記高活性開始剤仕込み配管の洗浄が十分に行われる限り、飽和水蒸気でも過熱水蒸気でもよい。

【0040】

前記スチームの温度には、スケール付着防止効果が十分である限り、特に限定はない。当該温度は、前記スチームを前記高活性開始剤仕込み配管に導入する配管（洗浄用スチーム配管）内において、 120°C 以上であることが好ましく、より好ましくは 130°C 以上である。また、実用上、前記温度は通常 280°C 以下でよい。

【0041】

前記スチームの圧力には、スケール付着防止効果が十分である限り、特に限定はない。当該圧力は、前記洗浄用スチーム配管内において、前記高活性開始剤仕込み配管への導入を停止した状態で測定したときに、0.1～3 MPa・Gであることが好ましく、より好ましくは0.1～1 MPa・Gである。

【0042】

スチームによるスケール付着防止効果が十分に発揮されるには、前記高活性開始剤仕込み配管のうち、前記洗浄用スチーム配管との接点から、重合器への出口までの部分の内表面温度が70℃以上であることが好ましく、より好ましくは80℃以上である。また、実用上、前記内表面温度は200℃以下でよい。

【0043】

ー仕込み配管およびスチーム配管の設備ー

高活性開始剤および酸化防止剤の仕込み配管の設備には、高活性開始剤の仕込み配管を介して、酸化防止剤を連続的または間欠的に重合器内の反応混合物に添加することができる望ましい。本発明の仕込み配管設備の一例を図1に示す。攪拌機、還流コンデンサーなどのここでの説明に直接関係しない要素は省略されている。図1において、酸化防止剤仕込み配管4は高活性開始剤仕込み配管2に連結されている。これにより、高活性開始剤仕込み配管2を介して、酸化防止剤を連続的または間欠的に重合器1内の反応混合物に添加することができる。

【0044】

ーその他の条件ー

本発明の方法のその他の条件は特に限定されず、塩化ビニル単量体またはそれを主体とし他の重合性単量体との混合物の水性懸濁重合に使用される通常の条件を採用することができる。

【0045】

・重合器

本発明の方法の実施に用いられる重合器は冷却手段として還流コンデンサを備える。通常、さらに、加熱および冷却用のジャケットを備え、不可欠ではないが冷却能力を有するバッフル、コイル等を備えていることが望ましい。

【0046】

また、重合器内混合物スラリーをポンプにより抜き出し、重合器の外部に設置した熱交換器を経て重合器内に戻す、いわゆる外部熱交換装置が設置されていてもよい。

【0047】

還流コンデンサによる除熱は、重合器内混合物の温度が所定の重合反応温度に達した以後に開始され、その後、重合器内混合物の温度やジャケット温度に急激な変化を与えない様にするため、徐々に除熱量を上げていき、所定の除熱量に達した後その除熱量を維持する。還流コンデンサの除熱開始から所定の除熱量に達するまでの所要時間は、通常、5～120分、好ましくは15～60分である。また、還流コンデンサの除熱量を、所定の除熱量に達した後、重合の期間中に更に変化させてもよい。

【0048】

また、還流コンデンサ使用による品質の悪化を抑える目的で、懸濁剤や消泡剤の追加や、重合器の攪拌翼回転数の調整等を行ってもよい。

【0049】

・単量体

本発明で用いられる単量体は、塩化ビニルまたは塩化ビニルを主成分とする単量体混合物である。塩化ビニルを主成分とする単量体混合物は、少なくとも50質量%以上の塩化ビニルと、塩化ビニルと共重合可能な単量体とからなる混合物である。用いられている塩化ビニルと共重合可能な単量体としては、例えば、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル等のビニルエステル；アクリル酸メチル、アクリル酸エチル等のアクリル酸エステル、またはメタクリル酸エステル；エチレン、プロピレン等のオレフィン類；無水マレイン酸；アクリロニトリル；スチレン；塩化ビニリデン等が挙げられる。これらは1種単独でも2種以上

組み合わせても使用することができる。

【0050】

・重合開始剤

本発明方法で重合の初期に使用される重合開始剤は特に限定されず、従来の塩化ビニル系重合体の製造に用いられているものでよい。例えば、ジイソプロピルパーオキシジカーボネート、ジ-2-エチルヘキシルパーオキシジカーボネート、ジエトキシエチルパーオキシジカーボネート、ジ-sec-ブチルパーオキシジカーボネート等のパーオキシカーボネット化合物；t-ブチルパーオキシピバレート、t-ヘキシルパーオキシピバレート、t-ブチルパーオキシネオデカノエート、 α -クミルパーオキシネオデカノエート、t-ブチルパーオキシネオヘプタノエート、t-アミルパーオキシネオデカノエート、3-ヒドロキシ-1,1-ジメチルブチルパーオキシネオデカノエート等のパーオキシエステル化合物；イソブチリルパーオキシド、アセチルシクロヘキシルスルホニルパーオキシド、2,4,4-トリメチルベンチル-2-パーオキシフェノキシアセテート、3,5,5-トリメチルヘキサノイルパーオキシド等の過酸化物等が挙げられる。これらは一種単独でも二種以上を組み合わせても使用できる。使用量は单量体原料100質量部に対し、通常0.01～1質量部、好ましくは0.02～0.2質量部の範囲である。これらの重合開始剤の添加状態は、有機溶剤で希釈した状態でも、水性媒体中に分散させたエマルジョンや懸濁液の状態でもよい。水性エマルジョンの状態が好ましい。これらの重合開始剤の水性エマルジョンの調製は、高活性開始剤の水性エマルジョンに関して説明したのと同様である。

【0051】

・懸濁安定剤

本発明の方法において、以上の塩化ビニルまたは塩化ビニルを含む单量体混合物を水性媒体中で重合する場合に使用される懸濁安定剤は、特に限定されず、従来の塩化ビニル系重合体の製造に用いられているものでよい。この懸濁安定剤としては、例えばメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、ヒドロキシプロピルメチルセルロース等の水溶性セルロースエーテル；水溶性部分鹼化ポリビニルアルコール、油溶性部分鹼化ポリビニルアルコール等の部分鹼化ポリビニルアルコール；アクリル酸重合体、ゼラチン等の水溶性ポリマー；等が挙げられる。これらは1種単独でも2種以上組み合わせても使用することができる。これらの懸濁安定剤の合計添加量は、仕込まれる单量体100重量部当たり、通常、0.02～1重量部の範囲で適宜調整すればよい。

【0052】

・その他の添加剤

本発明の方法においては、必要に応じて塩化ビニル系重合体の製造に一般的に使用されている重合度調整剤、連鎖移動剤、帶電防止剤などを適宜使用することもできる。

【0053】

また、重合における他の条件、例えば、重合器への水性媒体、塩化ビニルまたは塩化ビニルを含む单量体混合物、懸濁安定剤、重合開始剤等の仕込み方法、仕込み割合、あるいは重合温度なども従来と同様でよい。

【0054】

以下、本発明の方法を実施例および比較例により具体的に説明する。

【0055】

これらの実施例および比較例で行われた重合におけるある時点での重合転化率は、その特定重合条件下で実際に重合を行い、特定時間で酸化防止剤を重合系に添加して重合を停止させ、その時点での生成重合体量を測定し、その測定値からその時点での重合転化率を測定した。重合停止までの時間を0.5時間ずつ延長させた同様の重合を多数行い、それぞれについて重合転化率を測定した。こうして、特定重合条件ごとに時間と重合転化率との関係を予め確定し、それに基づいてある時点での重合転化率を特定した。

【実施例1】

【0056】

図1に即して説明する。弁5～9を閉じたままで、還流コンデンサを備えた内容積2m³

の重合器1内に、脱イオン水856kg、ケン化度79.5モル%の部分ケン化ポリビニルアルコール206gおよびメトキシ置換度28.5質量%およびヒドロキシプロポキシ置換度8.9%のヒドロキシプロピルメチルセルロース137gを仕込んだ。重合器1内を内圧が8kPaとなるまで脱気した後、塩化ビニル单量体685kgを仕込んだ。搅拌しながら、重合開始剤(1)としてジ-2-エチルヘキシルパーオキシジカーボネート（ベンゼン中0.1mol/L濃度における10時間半減期温度：43.4℃）の5.0質量%水性エマルジョン液760gを仕込み、同時にジャケットに温水を通して昇温を开始し、重合器1内が57.0℃まで昇温したところでその温度を保ち重合を続けた。重合器1内の温度が57℃に達した時点で弁6～8を開いて、水仕込み配管3から、高活性開始剤仕込み配管2の断面における流量を500g/min·cm²として、脱イオン水の添加を开始した。重合転化率が15%に達した時点で、前記還流コンデンサによる除熱を开始すると同時に弁5を開いて、高活性開始剤仕込み配管2から前記重合器1内に重合開始剤(2)としてイソブチリルパーオキシド（同半減期温度：32.5℃）の1.5質量%水性エマルジョン液の添加を开始した。イソブチリルパーオキシド1.5質量%水性エマルジョン液の添加量は400gであり、仕込み速度は1分間当たり6.7gとした。所定量のイソブチリルパーオキシドを添加した後、弁5を閉じてイソブチリルパーオキシドの添加を終了した。この時点の転化率は40%であった。イソブチリルパーオキシドの添加が終了し更に10分間経過した後に弁6および8を閉じて脱イオン水の添加を終了した。その後、直ちに、弁9を開じた状態での洗浄用スチーム配管4における圧力0.3MPa·G、温度240℃のスチームを、弁9を開いて高活性開始剤仕込み配管2内に導入し、30秒間洗浄し、弁7および9を開じた。引き続き重合を行い、前記重合器1の内圧が0.588MPa·Gに低下した時点で重合禁止剤としてトリエチレングリコール-ビス-[3-(3-t-ブチル-5-メチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]の3.5質量%水性エマルジョン液294gを添加して重合反応を停止し、未反応单量体を回収した後、反応混合物であるスラリーを重合器から取り出し、脱水乾燥して塩化ビニル系重合体を得た。

【0057】

重合器内を水洗した後、前記と同様な操作を5バッチ連續で行った。最終バッチで得られた重合体のフィッシュアイを下記の方法により測定した。結果を表1に示す。また、表1には、最終バッチの重合時間と、最終バッチ終了後の高活性開始剤仕込み配管2の出口付近でのスケール付着状態も記した。

【0058】

[フィッシュアイ]

試料の重合体100質量部、フタル酸ジオクチル50質量部、三塩基性硫酸鉛0.5質量部、ステアリン酸鉛1.5質量部、酸化チタン0.1質量部およびカーボンブラック0.05質量部を混合した混合物25gを、混練用6インチロールミルによって140℃で5分間混練した。その後、幅10mm、厚さ0.2mmのシートに成形し、得られたシート100cm²中の透明粒子数（フィッシュアイ）の個数を測定した。

【実施例2】

【0059】

重合開始剤(2)のイソブチリルパーオキシド水性エマルジョン液の仕込み量、仕込み速度および還流コンデンサ除熱開始時の重合転化率を表1に記載した条件に変更した以外は実施例1と同様にして塩化ビニル系重合体を製造し、同様の測定を行った。結果を表1に示す。

【比較例1】

【0060】

脱イオン水の連続添加およびスチームによる配管洗浄を行わなかった以外は実施例1と同様にして塩化ビニル系重合体を製造し、同様の測定を行った。結果を表1に示す。

【0061】

【表1】

	実施例1	実施例2	比較例1
重合開始剤(1)	760g	760g	760g
重合開始剤(2)	400g	800g	400g
脱イオン水の連続添加流量 (g/min・cm ²)	500	500	なし
還流コンデンサー除熱開始時の 重合転化率(%)	15	10	15
重合開始剤(2)の仕込速度	6.7g/分	6.7g/分	6.7g/分
重合開始剤(2)仕込み終了時の重 合転化率(%)	40	60	40
重合時間	4時間16分	3時間49分	4時間17分
フィッシュアイ(個)	8	10	35
スケール付着状況	ほとんどスケ ール付着なし	ほとんどスケ ール付着なし	硬いスケールが 付着

(注) 重合開始剤(1)：ジ-2-エチルヘキシルパーオキシジカーボネートの50質量%水性エマルジョン液

重合開始剤(2)：イソブチリルパーオキシドの15質量%水性エマルジョン液

【図面の簡単な説明】

【0062】

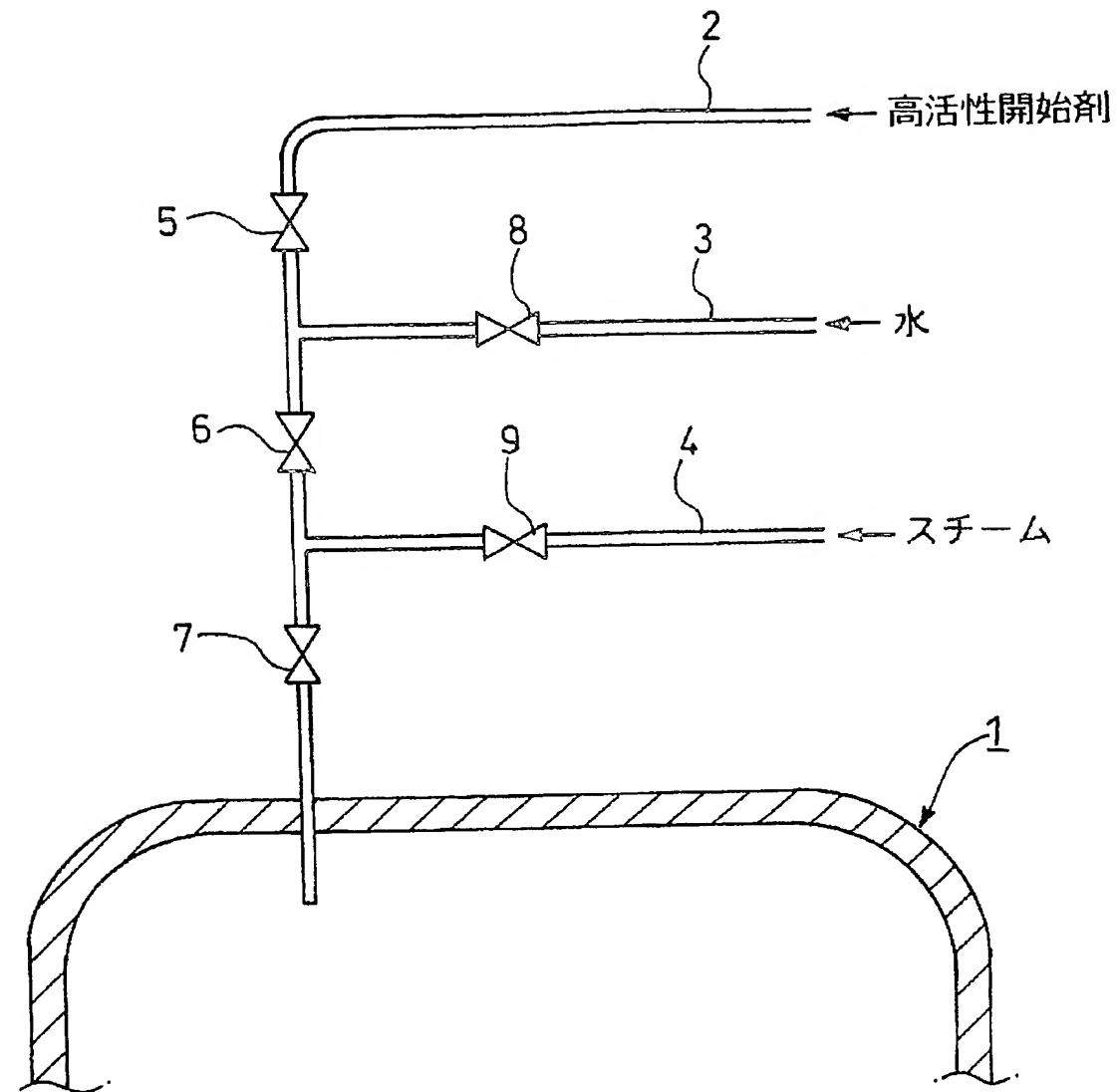
【図1】本発明の仕込み配管設備の一例を示す図である。

【符号の説明】

【0063】

- 1 重合器
- 2 高活性開始剤仕込み配管
- 3 水仕込み配管
- 4 洗浄用スチーム配管
- 5～9 弁

【書類名】図面
【図 1】



【書類名】要約書**【要約】**

【課題】 還流コンデンサを備えた重合器中で水性懸濁重合させて塩化ビニル系重合体を製造する方法を改良し、除熱能力を効率的に活用して重合時間を短縮することができ、しかも、フィッシュアイが極めて少なくて品質良好である塩化ビニル系重合体の製造方法を提供する。

【解決手段】 塩化ビニル単量体または塩化ビニル単量体およびこれと共に重合可能な単量体の混合物を還流コンデンサを備えた重合器中で懸濁重合することを含む塩化ビニル系重合体を製造する方法であって、

(A) 前記還流コンデンサによる除熱の開始から重合終了までの時間内の一定の時間、ベンゼン中0.1mol/L濃度における10時間半減期温度が40℃以下の高活性油溶性重合開始剤を反応混合物に添加すること、

(B) 少なくとも、前記高活性油溶性重合開始剤の添加開始から添加の終了までの間、該重合開始剤の仕込み配管を介して、水を連続的または間欠的に前記反応混合物に添加すること、および

(C) 水の添加終了後に前記仕込み配管にスチームを通すことを含む塩化ビニル系重合体の製造方法。

【選択図】 図1。

認定・付加情報

特許出願の番号	特願2003-434504
受付番号	50302151320
書類名	特許願
担当官	第六担当上席 0095
作成日	平成16年 1月 5日

<認定情報・付加情報>

【提出日】	平成15年12月26日
-------	-------------

特願 2003-434504

出願人履歴情報

識別番号 [00002060]

1. 変更年月日 1990年 8月22日

[変更理由] 新規登録

住所 東京都千代田区大手町二丁目6番1号
氏名 信越化学工業株式会社

Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP04/019113

International filing date: 21 December 2004 (21.12.2004)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP
Number: 2003-434504
Filing date: 26 December 2003 (26.12.2003)

Date of receipt at the International Bureau: 27 January 2005 (27.01.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.